

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 January 2001 (29.01.01)	
International application No. PCT/EP00/04733	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)	Priority date (day/month/year) 26 May 1999 (26.05.99)
Applicant BERGER, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 17 November 2000 (17.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Athina Nickitas-Etienne Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/74156
PCT/EP00/04733

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LICHTI, Heiner
Postfach 41 07 60
D-76207 Karlsruhe
ALLEMAGNE

PATENTANWÄLTE

18. DEZ. 2000

Frist:

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
Mo Di Mi Do Fr Sa So

Date of mailing (day/month/year) 07 December 2000 (07.12.00)		
Applicant's or agent's file reference 17402		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP00/04733	International filing date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)	Priority date (day/month/year) 26 May 1999 (26.05.99)
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 07 December 2000 (07.12.00) under No. WO 00/74156

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9/9/4950

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/04733	International filing date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)	Priority date (day/month/year) 26 May 1999 (26.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 2/16, 4/02, 4/24		
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 November 2000 (17.11.00)	Date of completion of this report 12 February 2001 (12.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/04733

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-14, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/2-2/2, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/04733

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)

Claims

1 - 26

YES

Claims

NO

Inventive step (IS)

Claims

1 - 26

YES

Claims

NO

Industrial applicability (IA)

Claims

1 - 26

YES

Claims

NO

2. Citations and explanations

The subjects of the present claims are neither known nor derivable from the prior art cited in the international search report.

Although several citations deal with the problem of the change in volume of the electrodes during charging, the above-mentioned prior art does not disclose an electrode unit which comprises an electrically insulating spacer having gaps that take up the increase in volume of a metal electrode that occurs during charging.

The avoidance of the mechanical pressure which usually results from the change in volume warrants the acknowledgement of an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 17402.7/00	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04733	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 26/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M2/16		
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ...		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Del Piero, G Tel. Nr. +49 89 2399 8579 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04733

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-26 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/2-2/2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04733

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-26
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V.

Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche ist aus dem im Internationalen Recherchenbericht zitierten Stand der Technik weder bekannt noch ableitbar.

Obwohl einige Entgegenhaltungen sich mit der Problematik der Volumenänderung der Elektroden beim Ladevorgang befassen, ist im o.g. Stand der Technik keine Elektrodeneinheit offenbart, die einen die beim Ladenvorgang auftretende Volumenzunahme einer Metallelektrode aufnehmende Zwischenräume aufweisenden elektrisch isolierenden Abstandhalter aufweist.

Das Vermeiden des sonst durch die Volumenänderung verursachten mechanischen Drucks rechtfertigt die Anerkennung einer erfinderischen Tätigkeit.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/ 04733	24/05/2000	26/05/1999
Anmelder		
FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1b

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☒ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Zusammenfassung wird wie folgt geändert:

Zeile 5, nach "Elektrode" ist "(2)" einzufügen;

Zeile 6, nach "Separator" ist "(5a)" einzufügen;

Zeile 9, nach "Abstandhalter" ist "(3)" einzufügen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/16 H01M4/02 H01M4/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 08 209 A (PAULING HANS JUERGEN) 3. September 1998 (1998-09-03) Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 65 Spalte 8, Absatz 16 - Absatz 30 Anspruch 1	1-26
A	US 4 396 689 A (GRIMES PATRICK G ET AL) 2. August 1983 (1983-08-02) Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 4	1-26
A	EP 0 766 326 A (HAMBITZER GUENTHER ;HEITBAUM JOACHIM (DE)) 2. April 1997 (1997-04-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 6 - Zeile 43	1-26

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Métais, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/04733

Patent document cited in search report	Publication date	Pat nt family m mber(s)	Publication date
DE 19708209 A	03-09-1998	AU 6623298 A	18-09-1998
		CN 1253666 T	17-05-2000
		WO 9838686 A	03-09-1998
		EP 0966768 A	29-12-1999
US 4396689 A	02-08-1983	AT 63015 T	15-05-1991
		AT 68914 T	15-11-1991
		AT 63404 T	15-05-1991
		AU 595456 B	29-03-1990
		AU 1774288 A	06-10-1988
		AU 578975 B	10-11-1988
		AU 4741985 A	20-02-1986
		AU 551084 B	17-04-1986
		AU 8125482 A	09-12-1982
		CA 1174729 A	18-09-1984
		CA 1184972 A	02-04-1985
		CA 1183204 A	26-02-1985
		CA 1183203 A	26-02-1985
		DE 3280325 D	29-05-1991
		DE 3280334 D	13-06-1991
		DE 3280369 A	28-11-1991
		EP 0066938 A	15-12-1982
		EP 0203656 A	03-12-1986
		EP 0203657 A	03-12-1986
		JP 1833790 C	29-03-1994
		JP 5030029 B	07-05-1993
		JP 57199167 A	07-12-1982
		JP 1885514 C	22-11-1994
		JP 4357676 A	10-12-1992
		JP 5051154 B	30-07-1993
EP 0766326 A	02-04-1997	DE 4241276 A	09-06-1994
		AT 152547 T	15-05-1997
		AT 191813 T	15-04-2000
		WO 9414202 A	23-06-1994
		DE 59306348 D	05-06-1997
		DE 59310011 D	18-05-2000
		EP 0673552 A	27-09-1995
		ES 2102804 T	01-08-1997
		ES 2145960 T	16-07-2000
		JP 8504052 T	30-04-1996
		US 5656391 A	12-08-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74156 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 2/16**,
4/02, 4/24

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/04733**

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2000 (24.05.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 24 137.6 26. Mai 1999 (26.05.1999) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BERGER, Thomas**

[DE/DE]; Rittmertsstrasse 53, D-76327 Pfinztal (DE).
FUCHS, Birgit [DE/DE]; Spitalstrasse 3-7, D-76227
Karlsruhe (DE). **MAYER, Angela** [DE/DE]; Grundstrasse
8, D-72555 Metzingen (DE).

(74) Anwälte: **LICHTI, Heiner** usw.; Postfach 41 07 60,
D-76207 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **KR, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

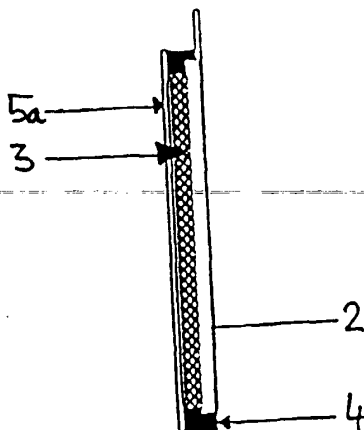
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **ELECTRODE UNIT FOR RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS**

(54) Bezeichnung: **ELEKTRODENEINHEIT FÜR WIEDERAUFLADBARE ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN**



(57) Abstract: The invention relates to an electrode unit for rechargeable electrochemical cells, e.g. accumulator cells, whose energy storage properties are drawn from the deposition of an element such as metal or an alloy. The electrode unit has an electrode (2) and a porous separator (5a) surrounding almost completely said electrode, wherein an electrically insulating spacer (3) covering at least one face of the electrode is disposed between the electrode and the separator. The spacer according to the invention makes it possible to provide the necessary space for the metal or alloy deposited on the electrode, particularly during charging of the accumulator cell. The mechanical pressure as a result of changes in the volume of the electrode due to the deposited metal or alloy are intercepted thereby reliably preventing particularly short circuits.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Elektrodeneinheit für wiederaufladbare elektrochemische Zellen, wie Akkumulatorzellen, die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder Legierung beziehen, vorgeschlagen. Die Elektrodeneinheit weist eine Elektrode (2) und einen diese im Wesentlichen vollständig umgebenden porösen Separator (5a) auf, wobei zwischen der Elektrode und dem Separator ein

wenigstens eine Fläche der Elektrode teilweise bedeckender, elektrisch isolierender Abstandhalter (3) angeordnet ist. Durch den erfindungsgemäss vorgesehenen Abstandhalter werden dem auf der Elektrode insbesondere beim Aufladen der Akkumulatorzelle abgeschiedenen Metall bzw. der abgeschiedenen Legierung der erforderliche Raum zur Verfügung gestellt und der durch die Volumenänderungen der Elektrode aufgrund des abgeschiedenen Metalls bzw. der Legierung verursachte mechanische Druck abgefangen, wodurch insbesondere Kurzschlüsse zuverlässig vermieden werden.

WO 00/74156 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74156 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 2/16,
4/02, 4/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04733

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2000 (24.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 24 137.6 26. Mai 1999 (26.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGER, Thomas

[DE/DE]; Rittnertstrasse 53, D-76327 Pfinztal (DE).
FUCHS, Birgit [DE/DE]; Spitalstrasse 3-7, D-76227
Karlsruhe (DE). MAYER, Angela [DE/DE]; Grundstrasse
8, D-72555 Metzingen (DE).

(74) Anwälte: LICHTL, Heiner usw.; Postfach 41 07 60,
D-76207 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

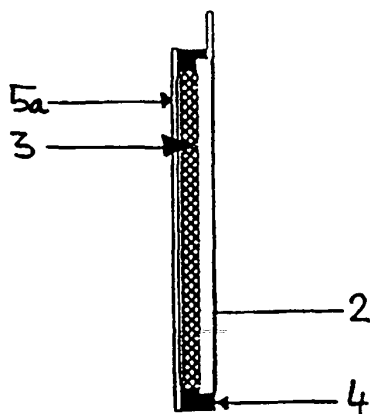
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTRODE UNIT FOR RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) Bezeichnung: ELEKTRODENEINHEIT FÜR WIEDERAUFLADBARE ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN



(57) Abstract: The invention relates to an electrode unit for recharge-
able electrochemical cells, e.g. accumulator cells, whose energy stor-
age properties are drawn from the deposition of an element such as
metal or an alloy. The electrode unit has an electrode (2) and a porous
separator (5a) surrounding almost completely said electrode, wherein
an electrically insulating spacer (3) covering at least one face of the
electrode is disposed between the electrode and the separator. The
spacer according to the invention makes it possible to provide the nec-
essary space for the metal or alloy deposited on the electrode, particu-
larly during charging of the accumulator cell. The mechanical pres-
sure as a result of changes in the volume of the electrode due to the
deposited metal or alloy are intercepted thereby reliably preventing
particularly short circuits.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Elektrodeneneinheit für
wiederaufladbare elektrochemische Zellen, wie Akkumulatorzellen,
die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines
Elements als Metall oder Legierung beziehen, vorgeschlagen.
Die Elektrodeneneinheit weist eine Elektrode (2) und einen diese
im Wesentlichen vollständig umgebenden porösen Separator
(5a) auf, wobei zwischen der Elektrode und dem Separator ein

wenigstens eine Fläche der Elektrode teilweise bedeckender, elektrisch isolierender Abstandhalter (3) angeordnet ist. Durch den
erfindungsgemäss vorgesehenen Abstandhalter werden dem auf der Elektrode insbesondere beim Aufladen der Akkumulatorzelle
abgeschiedenen Metall bzw. der abgeschiedenen Legierung der erforderliche Raum zur Verfügung gestellt und der durch die
Volumenänderungen der Elektrode aufgrund des abgeschiedenen Metalls bzw. der Legierung verursachte mechanische Druck
abgefangen, wodurch insbesondere Kurzschlüsse zuverlässig vermieden werden.

WO 00/74156 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Elektrodeneinheit für wiederaufladbare elektrochemische Zellen

Die Erfindung betrifft eine Elektrodeneinheit für wiederaufladbare elektrochemische Zellen, wie Akkumulatorzellen, die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung
5 eines Elements als Metall oder Legierung beziehen, sowie eine mit mindestens einer solchen Elektrodeneinheit ausgestattete wiederaufladbare elektrochemische Zelle.

Unter elektrochemischen Zellen versteht man Stromzellen,
10 die zu einer Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in der Lage sind. Ist eine solche Umwandlung umkehrbar bzw. ist eine solche elektrochemische Zelle nach der Entladung durch einen dem Entladungsstrom entgegengesetzt gerichteten Strom wieder aufladbar, so wird diese als Akkumulatorzelle bezeichnet.
15

Wiederaufladbare elektrochemische Zellen (Akkumulatorzellen), die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder Legierung beziehen,
20 unterscheiden sich von herkömmlichen Akkumulatorzellen dahingehend, daß die negative, elektrochemische Energie

speichernde Masse beim Aufladen der Zelle auf der negativen Elektrode abgeschieden wird. Hingegen wird bei herkömmlichen Zellen, z. B. Ni/Cd- oder Pb/PbO₂-Zellen, in der negativen Elektrode eine Substanz vorgelegt, die beim Aufladen eine chemische Umwandlung erfährt, somit in einen höher energetischen Zustand versetzt wird und dadurch Energie speichert.

Das Prinzip einer wiederaufladbaren elektrochemischen Zelle, die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder Legierung bezieht, ist nachfolgend anhand einer LiCoO₂-Zelle beispielhaft erläutert.

Die wiederaufladbare elektrochemische Zelle wird im entladenen Zustand zusammengebaut und besteht zu diesem Zeitpunkt aus einer beim Laden positiven Elektrode, die als elektrochemisch aktives Interkalationsmaterial LiCoO₂ enthält. Das gesamte Lithium befindet sich in der positiven Elektrode. Die beim Laden negative Elektrode besteht zunächst aus einem Stromkollektor mit einem Ableiter, der z. B. aus einem Nickelblech oder einem anderen elektronenleitenden Material bestehen kann. Die positive und die negative Elektrode sind durch einen Separator getrennt. Sowohl das durchgängige Porensystem des Separators als auch alle verbleibenden Räume zwischen den LiCoO₂-Kristalliten und dem Stromkollektor der negativen Elektrode sind mit einem Li-Ionen leitenden Elektrolyten gefüllt. Beim Ladevorgang wird ein Teil der Co³⁺-Ionen im LiCoO₂ zu Co⁴⁺-Ionen oxidiert, das heißt, es werden Elektronen an den Stromkollektor der positiven Elektrode abgegeben. Diese werden durch einen äußeren Elektronenleiter (Ladegerät) zur negativen Elektrode transportiert. Gleichzeitig werden zum Ladungsausgleich in den LiCoO₂-Kristalliten Li⁺-Ionen deinterkaliert, das heißt die Lithiumionen verlassen das Kris-

tallgitter und wandern durch den Elektrolyten zur Seite der negativen Elektrode. Dort scheiden sie sich unter Aufnahme jeweils eines Elektrons metallisch auf dem Stromkollektor ab. Alternativ kann dieser Vorgang unter Legierungsbildung vonstatten gehen, wenn der Stromkollektor aus einem legierungsbildenden Material besteht. In beiden Fällen, sowohl bei der metallischen Abscheidung als auch bei der Legierungsbildung, tritt auf der Seite der negativen Elektrode ein großer Volumenzuwachs auf. Auf der Seite der positiven Elektrode erfolgt durch die Auslagerung (Deinterkalation) der Lithiumionen ebenfalls eine Volumenzunahme.

Die Terminologie bei der Nutzung elektrischer Energie bezieht sich auf den "Nutzvorgang", bei einer Batterie oder einem Akkumulator also auf den Entladevorgang. Die positive Elektrode wird dabei als Kathode, die negative als Anode bezeichnet. Vorstehend wurde und in folgenden wird allerdings im wesentlichen der Ladevorgang betrachtet, bei dem Oxidation bzw. Reduktion der Elektroden gegenüber dem Entladevorgang vertauscht sind. Beim Ladevorgang ist also die Anode die positive Elektrode aus Interkalationsmaterial und die Kathode die negative Elektrode, an der sich beim Laden Metall abscheidet oder sich eine Legierung bildet. Da im folgenden vornehmlich der Ladevorgang betrachtet wird, ist also die positive Elektrode die Anode und die negative Elektrode die Kathode.

Die Speicherung elektrischer Energie durch Abscheiden eines leichten Elements (z.B. Lithium) oder die Bildung spezifisch leichter Legierungen (z.B. LiAl) bringt hohe gravimetrische Energiedichten der negativen Elektrode mit sich. Allerdings bedingt dies große Volumenänderungen der negativen Elektrode beim Laden bzw. Entladen.

Die Volumenarbeit auf Seiten der Kathode und somit der mechanische Druck auf einen in der Regel zwischen Anode und Kathode angeordneten Separator und auf das Batteriegehäuse kommt durch die Abscheidung des Metalls oder durch die Bildung von Legierungen mit dem Metall der Elektrode des Stromkollektors zustande. Dies geschieht bevorzugt an den Rändern der Elektrode, da hier die höchste Stromdichte herrscht.

- 10 Das sich abscheidende Metall kann sich bevorzugt in Form feiner Nadeln (Dendriten bzw. Whisker) abscheiden und dadurch eine schwammige Morphologie annehmen. Dies hat zur Folge, daß der reale Raumbedarf ein Vielfaches gegenüber dem theoretischen beträgt. Die dendritische Abscheidung an der negativen Elektrode (Kathode) kann zum Kurzschluß führen, sobald diese den zwischen den Elektroden angeordneten Separator um- oder durchwächst oder der Separator der mechanischen Belastung nicht mehr standhält.
- 20 Auf Seiten der positiven Elektrode (Anode) kommt es bei der Verwendung von Interkalationsmaterialien bei der Auslagerung (Deinterkalation) der Metallionen zu einer Lockerung des Verbunds der Ionen im Wirtsgitter, was in der Regel ebenfalls zu einer Volumenerhöhung führt.

25

- Üblicherweise werden Einheiten von positiver Elektrode/Separator/negativer Elektrode hergestellt und je nach Anforderungen an die Batterie kombiniert. Für prismatische Zellen werden mehrere Einheiten übereinander gestapelt und die Stromableiter von Anoden und Kathoden jeweils verbunden; für Rundzellen wird eine längere Einheit aufgewickelt. Diese Pakete oder Stapel werden dann in einem Gehäuse angeordnet, in dem das Paket recht stramm sitzen sollte, um ein Verrutschen der Elektroden zueinander und dadurch drohenden Kurzschluß zu verhindern. Bei der Befüllung mit dem Elekt-
- 35

rolyten wird durch das Eindringen des Elektrolyten in die Poren der Batteriekomponenten, wobei diese gegebenenfalls quellen, ein hoher Druck verursacht, so daß die positive Elektrode eng an dem Separator und dieser wiederum eng an
5 der negativen Elektrode anliegt.

Bei herkömmlichen Systemen ohne nennenswerte Volumenänderung während der elektrochemischen Aktivität ist dies ein gewünschter Effekt. Bei den betroffenen Systemen, bei denen
10 eine große Volumenänderung auftritt, kann eine derartige Bauweise jedoch zum Kurzschluß führen. Dies ist einerseits dann der Fall, wenn der Separator der mechanischen Belastung nicht standhält und reißt, andererseits wenn der Separator von dem sich z. B. in Form von Dendriten bzw. Whisker
15 abscheidenden Metall oder der gebildeten Legierung auf Seiten der Kathode durchwachsen wird und/oder das sich abscheidende Metall bzw. die gebildete Legierung auf Seiten der Anode von der Elektrodenkante den Separator bis hin zur Kathode umwächst. In jedem Fall kann eine solche Volumenänderung zu einer Deformierung des Batteriegehäuses führen.
20

Die EP 0 766 326 A1 beschreibt eine gattungsgemäße Elektrodeneinheit mit einer auf die Elektrodenoberfläche aufgebracht, durch Glühen gebildeten keramischen oder glasartigen Substanz, die eine durchgängige, feinporöse Separatorschicht bildet. Nachteilig ist, daß beim Aufladen einer mit solchen Elektroden bestückten Akkumulatorzelle die an der negativen Elektrode abgeschiedene Masse den porösen Separator durchwachsen kann, was zum Kurzschluß führt. Ferner
25 geht die Abscheidung der Masse während des Aufladens der Akkumulatorzelle mit einer erheblichen Volumenzunahme der Elektrode einher, so daß bei einer derart ausgebildeten Elektrodeneinheit die Gefahr eines Versagens des Separators und/oder einer Deformierung des Akkumulatorgehäuses besteht.
30
35

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Elektrodeneinheit der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß der durch Volumenänderung der Elektroden entstehende mechanische Druck aufgenommen und Kurzschlüsse zuverlässig vermieden werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung eine Elektrodeneinheit der eingangs genannten Art mit einer beim Ladevorgang eine Volumenzunahme durch Metallabscheidung oder Legierungsbildung aufweisenden Elektrode mit einem diese im wesentlichen vollständig umgebenden porösen Separator und einem wenigstens eine Fläche der Elektrode teilweise bedeckenden, die Volumenzunahme aufnehmende Zwischenräume aufweisenden elektrisch isolierenden Abstandhalter vor.

Durch die Erfindung wird erreicht, daß der die Elektrodenfläche teilweise bedeckende elektrisch isolierende Abstandhalter dem insbesondere beim Aufladen der Akkumulatorzelle auf der Kathode abgeschiedenen Metall bzw. der abgeschiedenen Legierung aber auch der Volumenzunahme bei der Deinterkalation an der positiven Elektrode den erforderlichen Raum zur Verfügung stellt und den sonst durch bei den elektrochemischen Reaktionen des Batteriesystems auftretende Volumenänderungen verursachten mechanischen Druck vermeidet. Der erfindungsgemäße Abstandhalter verhindert so, daß es durch zu starke mechanische Belastung der zwischen den Elektroden angeordneten Separatoren zu Kurzschlüssen kommt. Hierbei kann es in vielen Fällen ausreichend sein, lediglich insbesondere die negativen Elektroden einer wiederaufladbaren elektrochemischen Zelle mit einem solchen Abstandhalter auszustatten.

In bevorzugter Ausführung ist der Abstandhalter derart ausgebildet, daß dem abzuscheidenden Metall bzw. der gebilde-

ten Legierung gerade so viel Platz auf der Elektrodenfläche zur Verfügung gestellt wird, daß sich durch den Ladevorgang eventuell anfallende schwammige Strukturen verdichten und nach beendetem Ladevorgang eine kompakte Abscheidung vor-
5 .liegt. Ein solcher Abstandhalter ist insbesondere als Gewebe, Gewirke, Gitter, Netz, Lochfolie oder dergleichen ausgebildet, oder der Abstandhalter weist Noppen auf oder ist von schwamm- oder schaumartiger Struktur. Auf diese Weise wird das abgeschiedene Metall bzw. die abgeschiedene Legie-
10 rung in der Wachstumsrichtung streng kanalisiert. Da der Abstandhalter aus einem elektrisch isolierenden Material besteht, scheidet sich das Metall lediglich auf der nicht vom Abstandhalter bedeckten Elektrodenfläche und dort insbesondere in kompakter Form ab.

15

Der Abstandhalter bedeckt vorzugsweise zwischen 5% und 30% wenigstens einer Fläche der Elektrode.

In bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß der Abstand-
20 halter die Außenkanten der Elektrode abdeckt und elektrisch isoliert, wobei der Abstandhalter beispielsweise einen die Außenkanten der Elektrode abdeckenden, elektrisch isolierenden Rahmen aufweist. Auf diese Weise werden bei einer Volumenänderung durch Metallabscheidung bzw. Legierungsbil-
25 dung an der Elektrode deren Ränder durch das isolierende Material des Rahmens abgedeckt. Da bekanntlich die Feldliniendichte an den Kanten und Ecken eines in einem elektrischen Feld angeordneten metallischen Trägers erhöht ist, werden das Metall bzw. die Legierung beim Laden der Akkumu-
30 latorzelle vornehmlich an den Kanten und Ecken der Elektrode abgeschieden, was zu einer Ansammlung der Masse an diesen exponierten Stellen und zu einem erhöhten Druck auf den Separator an diesen Stellen führt. Ist der Separator etwas klein dimensioniert, kann das Wachstum der Dendriten oder
35 Whisker um den Separator herum erfolgen. Dies führt unwei-

gerlich zu einem Kurzschluß. Dem begegnet der die Kanten der Elektroden abdeckende Abstandhalter bzw. der Rahmen auf einfache und effektive Weise, so daß sich keine höheren Stromdichten am Elektrodenrand bilden und es nicht zu einer vermehrten Abscheidung bzw. Legierungsbildung kommen kann und somit keine erhöhte Kurzschlußgefahr besteht. Ist der Elektrodenrand durch die Geometrie des Abstandhalters nicht vollständig bedeckt, so kann zusätzlich ein solcher Rahmen, der die Elektrodenränder abdeckt, angeordnet sein.

Der Abstandhalter muß - wie auch der gegebenenfalls vorgesehene Rahmen - aus einem beliebigen elektrisch isolierenden Material, z. B. Kunststoff, Keramik, Glas oder dergleichen oder aus Verbunden solcher Materialien bestehen.

Um einen größtmöglichen Schutz vor Kurzschluß zu gewährleisten, ist insbesondere ein nach Art einer im wesentlichen vollständig geschlossenen Tasche ausgebildeter, poröser Separator vorgesehen, so daß die mit dem Abstandhalter versehene Elektrode in dem zur Tasche geformten und bevorzugt allseitig verschlossenen Separator untergebracht ist und ein Umwachsen des Separators und/oder des Abstandhalters durch abgeschiedenes Metall oder gebildete Legierung zuverlässig vermieden wird. Auf diese Weise ist die gesamte Elektrodenplatte mit dem diese teilweise bedeckenden Abstandhalter von dem isolierenden, porösen Separator bedeckt, so daß eine leitende Verbindung von Anode und Kathode durch an der Kathode beim Aufladen abgeschiedenes Metall nicht zustande kommen kann und ein Kurzschluß vermieden wird. In Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Abstandhalter, welcher durch seine Struktur vorzugsweise eine lokalisierte und kompakte Abscheidung des Metalls gewährleistet, ist weiterhin sichergestellt, daß der Volumenänderung der Kathode beim Aufladen der elektrochemischen Zellen Rechnung getragen und somit die mechanische Belastung des Separators

und des Batteriegehäuses minimiert wird. Mit der Bezeichnung "porös" ist insbesondere eine zur Durchlässigkeit des jeweiligen, in der elektrochemischen Zelle eingesetzten Elektrolyten geeignete Porosität gemeint.

5

Wie bereits erwähnt, ist der Einsatz eingetaschter Elektroden bei herkömmlichen Akkumulatorzellen zwar bekannt, doch beschränkt sich deren Funktion auf die Zurückhaltung von während der elektrochemischen Aktivität der Elektrode abfallender aktiver Masse. Derartige Elektroden finden vornehmlich bei Pb/PbO₂-Akkumulatoren Anwendung.

In bevorzugter Ausgestaltung besteht der Separator aus einer Folie oder Membran und kann der Separator insbesondere bei Verwendung plattenförmiger Elektroden zwei im wesentlichen deckungsgleiche, um den Umfang der Elektrode miteinander durch Schweißen, Kleben oder dergleichen verbindbare Folien oder Membranen aufweisen. Letztere sind bevorzugt im wesentlichen um den gesamten Umfang der Elektrode durch Schweißen, Kleben oder dergleichen miteinander verbunden. In vielen Fällen kann es auch ausreichen, den Separator nach oben hin offen auszubilden, wobei Einprägungen vorgesehen sein können, um die bei den mit den Be- und Entladungsvorgängen einhergehenden chemischen Reaktionen gegebenenfalls entstehenden Gase aus dem Separator auszuleiten. Die randständigen Elektroden der elektrochemischen Zelle können ferner auch nur auf der der benachbarten Elektrode zugewandten Seite mit einem Separator versehen sein, während an der der Wandung der elektrochemischen Zelle zugewandten Seite beispielsweise eine isolierende Folie, z. B. aus einem thermoplastischen Kunststoff, wie Polypropylen, vorgesehen sein kann.

Als Materialien für den Separator kommen insbesondere mit dem verwendeten Elektrolyten benetzbare Kunststoffe, bevor-

35

zugt thermoplastische bzw. schweißbare Kunststoffe, wie Polyolefine (Polyethylen, Polypropylen etc.) in Frage. Der Separator kann aber auch aus keramisch beschichteten Trägermaterialien, Keramiken oder Verbunden der genannten
5 Stoffe bestehen.

Der Abstandhalter kann im wesentlichen lose zwischen der Elektrode und dem Separator eingelegt, er kann aber auch durch Schweißen, Kleben, Beschichten oder dergleichen fest
10 mit der Elektrode und/oder dem Separator verbunden sein.

Es bleibt vorbehalten, Elektrode und Abstandhalter einstückig bzw. die Elektrode selbst als Abstandhalter auszubilden. Dabei kann die Funktion des Abstandhalters durch zumindest außenseitig an der Elektrode angeordnete noppen-,
15 gitter-, netz-, wabenartige, gewellte oder ähnliche Strukturen erreicht werden. Alternativ oder zusätzlich sind schwamm- oder schaumartige Strukturen möglich. Die Erhöhungen solcher Strukturen übernehmen dann die Funktion des Abstandhalters. In diesem Fall müssen die Erhöhungen der den
20 Abstandhalter bildenden Oberflächenstruktur der Elektrode mit einer elektrisch isolierenden Beschichtung, z. B. mit einer keramischen Schicht oder einer Kunststoffschicht, versehen sein, um eine bevorzugte Abscheidung des Metalls
25 bzw. der gebildeten Legierung an diesen Stellen und damit eine erhöhte mechanische Belastung des Separators zu vermeiden.

Alternativ oder zusätzlich können Separator und Abstandhalter einstückig ausgebildet bzw. der Separator selbst als
30 Abstandhalter ausgebildet sein. In diesem Fall weist der Separator zumindest auf seiner der Elektrode zugewandten Seite eine den Abstandhalter bildende noppen-, gitter-, netz-, wabenartige oder ähnliche Struktur oder auch eine
35 schwamm- oder schaumartige Struktur auf.

Nachstehend ist die Erfindung anhand beispielhafter Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen im einzelnen erläutert. Dabei zeigen:

5

Fig. 1a, 2a, 3a: jeweils eine Draufsicht auf eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrodeneinheit bei verschiedenen Herstellungsstufen;

10

Fig. 1b, 2b, 3b: jeweils einen Querschnitt A-A einer Elektrodeneinheit gemäß Fig. 1a, 2a, 3a;

15

Fig. 4: eine Draufsicht auf eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrodeneinheit mit einem Abstandhalter in Form eines Gewebes;

20

Fig. 5. eine Draufsicht auf eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrodeneinheit mit einem Abstandhalter in Form von Noppen;

25

Fig. 6: eine Draufsicht auf eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrodeneinheit mit einem Abstandhalter in Form eines Gitters;

30

Fig. 7: eine Seitensicht einer einstückig ausgebildeten Elektrode mit Abstandhalter und

Fig. 8:

eine Seitenansicht eines einstückig

ausgebildeten Separators mit Abstandhalter.

In Fig. 1a, 1b ist eine halbfertige Elektrodeneinheit mit
5 einer plattenförmigen Elektrode 2 für wiederaufladbare
elektrochemische Zellen, die ihre Energiespeichereigen-
schaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder
Legierung beziehen, dargestellt. In der gezeigten Montage-
situation ist die Elektrode 2 auf einen (von dieser ver-
10 deckten) auf die rückseitige Elektrodenfläche aufgebracht
Abstandhalter 3 mit einem die Außenkanten der Elektrode 2
abdeckenden, elektrisch isolierenden Rahmen 4 und der Ab-
standhalter 3 wiederum auf einen porösen Separator 5a von
folienartiger Gestalt aufgelegt. Der Abstandhalter 3 weist
15 in der gezeigten Ausführung eine schaumartige Struktur auf.

Bei den in Fig. 2a und 2b dargestellten Montagesituationen
ist auf die vordere Fläche der Elektrode ein weiterer Ab-
standhalter 3 mit einem Rahmen 4 aufgebracht.

20 Bei der Montagesituation gemäß Fig. 3a und 3b ist auf den
Abstandhalter 3 mit Rahmen 4 ein weiterer folienartiger Se-
parator 5b aufgelegt, wobei die Separatoren 5a, 5b unter
Bildung eines im wesentlichen als vollständig geschlossene
25 Tasche ausgestalteten Separators 5 vorzugsweise um den ge-
samten Umfang der Fläche der Elektrode 2 miteinander ver-
bunden, z. B. verschweißt sind. Auf diese Weise wird ver-
hindert, daß der Separator 5 von Metallabscheidungen um-
wachsen wird und eine elektrisch leitende Verbindung zwi-
30 schen Anode und Kathode und somit ein Kurzschluß zustande
kommt.

Bei einer solchen Elektrodeneinheit 1 wird bei Verwendung
der Elektrode 2 als Kathode beim Aufladen der Akkumulator-
35 zelle das Metall auf der zur Verfügung stehenden, nicht vom

Abstandhalter 3 bedeckten Fläche der Elektrode 2 in idealerweise kompakter Form abgeschieden, so daß einerseits beim Aufladen keine Volumenänderung des gesamten Elektrodenpaketes auftritt, andererseits Kurzschlüsse aufgrund hoher mechanischer Belastung des Separators 5 vermieden werden.

Der Abstandhalter 3 kann z. B. im wesentlichen lose zwischen der Elektrode 2 und dem Separator 5 angeordnet sein oder auch durch Kleben, Schweißen, Beschichten oder dergleichen fest mit der Elektrode 2 und/oder dem Separator 5 verbunden sein.

Während in Fig. 4 ein netzartiger Abstandhalter 3a mit einem Rahmen 4 dargestellt ist, ist der Abstandhalter 3b gemäß Fig. 5 von noppenartiger Struktur. Die Noppen können z. B. auf die Elektrode 2 aufgeklebt oder - falls der Abstandhalter 3 aus einem insbesondere thermoplastischen Kunststoff besteht - aufgeschweißt sein.

Fig. 6 zeigt einen gitterartigen Abstandhalter 3c mit einem Rahmen 4. Die Elektrodeneinheiten 1 gemäß Fig. 4 bis 6 können ebenfalls mit einem (nicht dargestellten) Separator gemäß Fig. 3a, 3b versehen sein.

In Fig. 7 ist eine plattenförmige Elektrode 2 mit einem z. B. noppenartigen Abstandhalter 3 dargestellt, wobei Elektrode 2 und Abstandhalter 3 einstückig ausgebildet sind bzw. die Elektrode 2 eine als Abstandhalter 3 wirkende Oberflächenstruktur aufweist. Die Noppen sind, z. B. mittels einer (nicht dargestellten) Beschichtung, elektrisch isoliert, so daß dort keine Metallabscheidung oder Legierungsbildung stattfindet.

Der Separator 5 gemäß Fig. 8. ist mit einem einstückig mit demselben ausgebildeten Abstandhalter 3 versehen, wobei der Separator 5 auf seiner der Elektrode zugewandten Seite z. B. eine den Abstandhalter 3 bildenden noppen-, gitter-,
5 netz-, oder wabenartige Struktur aufweist.

Patentansprüche

1. Elektrodeneinheit (1) für wiederaufladbare elektrochemische Zellen, die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder Legierung beziehen, mit einer beim Ladevorgang eine Volumenzunahme durch Metallabscheidung oder Legierungsbildung aufweisenden Elektrode (2) einem diese im wesentlichen vollständig umgebenden porösen Separator (5) und einem wenigstens eine Fläche der Elektrode (2) teilweise bedeckenden, die Volumenzunahme aufnehmende Zwischenräume aufweisenden elektrisch isolierenden Abstandhalter (3).
2. Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) als Gewebe, Gewirke, Gitter, Netz oder Lochfolie ausgebildet ist.
3. Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) Noppen aufweist.
4. Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) von schwamm- oder

schaumartiger Struktur ist.

5. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) zwischen 5% und 30% wenigstens einer Fläche der Elektrode (2) bedeckt.
5
6. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) die Außenkanten der Elektrode (2) abdeckt und elektrisch isoliert.
10
7. Elektrodeneinheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) einen die Außenkanten der Elektroden (2) abdeckenden, elektrisch isolierenden Rahmen (4) aufweist.
15
8. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Abstandhalters (3) aus der Gruppe Kunststoff, Keramik, glasartige Materialien oder Verbunden solcher Materialien ausgewählt ist.
20
9. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (5) nach Art einer im wesentlichen vollständig geschlossenen Tasche ausgebildet ist.
25
10. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (5) aus einer Folie oder Membran besteht.
30
11. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (5) zwei im wesentlichen deckungsgleiche, um den Umfang der Elek-
35

trode (2) miteinander durch Schweißen oder Kleben verbindbare Folien oder Membranen aufweist.

- 5 12. Elektrodeneinheit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien oder Membranen im wesentlichen um den gesamten Umfang der Elektrode (2) durch Schweißen oder Kleben miteinander verbunden sind.
- 10 13. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Separators (5) Kunststoff, insbesondere thermoplastischer Kunststoff, ist.
- 15 14. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (5) aus einem keramisch beschichteten Trägermaterial besteht.
- 20 15. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Separators (5) Keramik ist.
- 25 16. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) im wesentlichen lose zwischen der Elektrode (2) und dem Separator (5) eingelegt ist.
- 30 17. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) durch Schweißen, Kleben oder Beschichten fest mit der Elektrode (2) verbunden ist.
18. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstandhalter (3) durch Schweißen, Kleben oder Beschichten fest mit dem Separ-

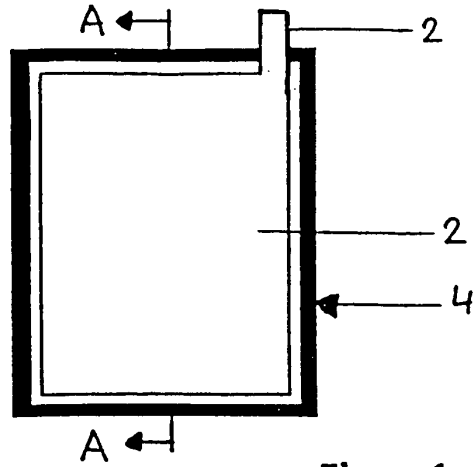
tor (5) verbunden ist.

19. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß Elektrode (2) und Abstand-
halter (3) einstückig ausgebildet sind.
20. Elektrodeneinheit nach Anspruch 19, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Elektrode (2) zumindest außenseitig
eine den Abstandhalter (3) bildende noppen-, gitter-,
netz- oder wabenartige Struktur aufweist.
21. Elektrodeneinheit nach Anspruch 19, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Elektrode (2) zumindest außenseitig
eine den Abstandhalter (3) bildende schwamm- oder
schaumartige Struktur aufweist.
22. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß die den Abstandhalter (3)
bildende Oberflächenstruktur der Elektrode (2) mit ei-
ner elektrisch isolierenden Beschichtung versehen ist.
23. Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß Separator (5) und Abstand-
halter (3) einstückig ausgebildet sind.
24. Elektrodeneinheit nach Anspruch 23, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Separator zumindest auf seiner der
Elektrode (2) zugewandten Seite eine den Abstandhalter
(3) bildende noppen-, gitter-, netz-, oder wabenartige
Struktur aufweist.
25. Elektrodeneinheit nach Anspruch 23, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Separator (5) zumindest auf seiner
der Elektrode (2) zugewandten Seite eine schwamm- oder

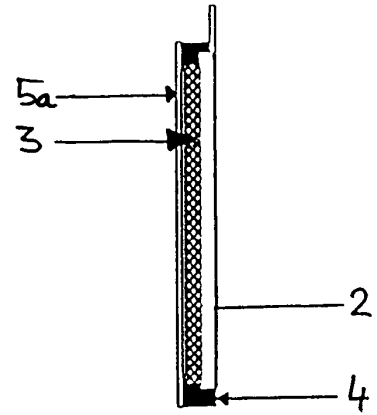
schaumartige Struktur aufweist.

- 5 26. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle, die ihre Energiespeichereigenschaften aus der Abscheidung eines Elements als Metall oder Legierung beziehen, mit mindestens einer Elektrodeneinheit und einem der Ansprüche 1 bis 25.

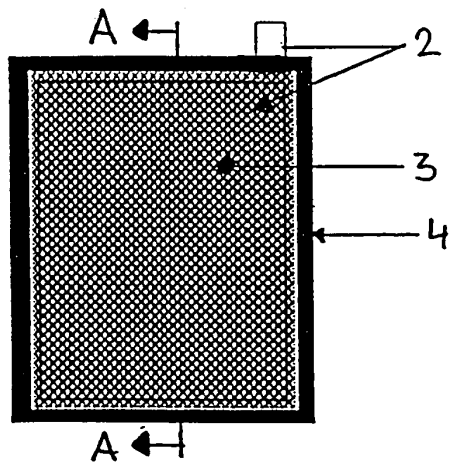
THIS PAGE BLANK (USPTO)



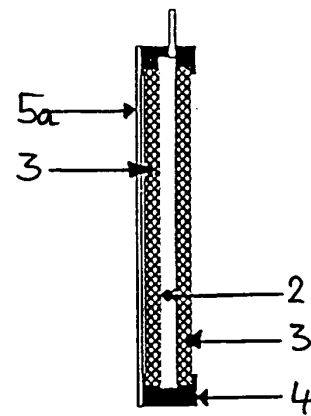
Figur 1a



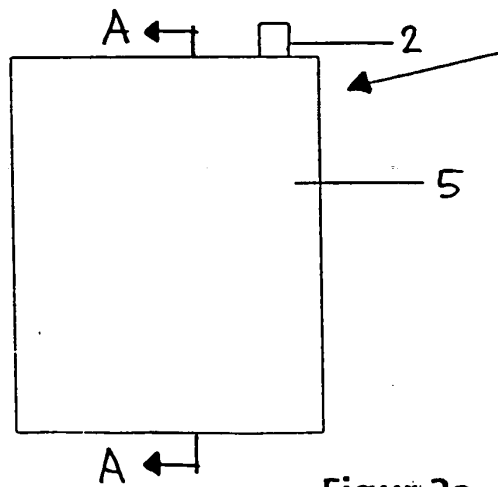
Figur 1b



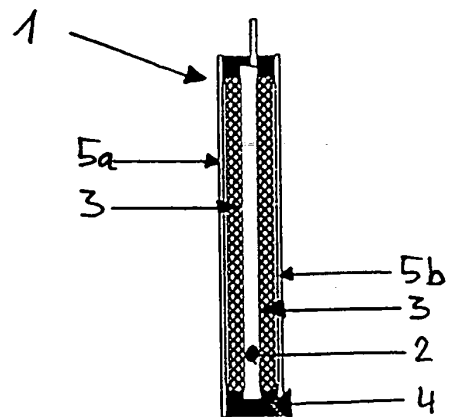
Figur 2a



Figur 2b

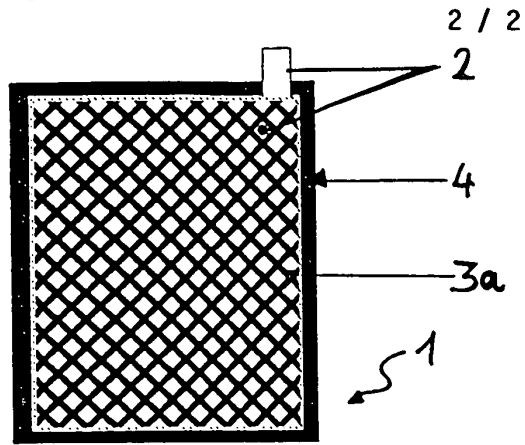


Figur 3a

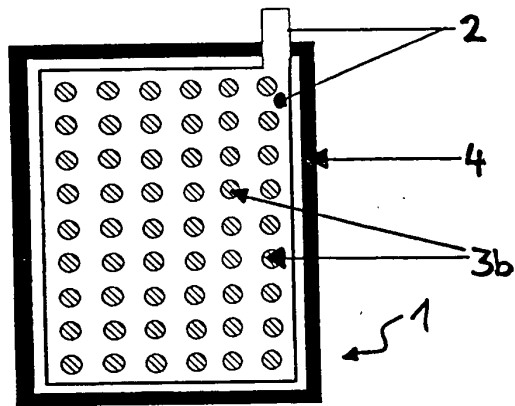


Figur 3b

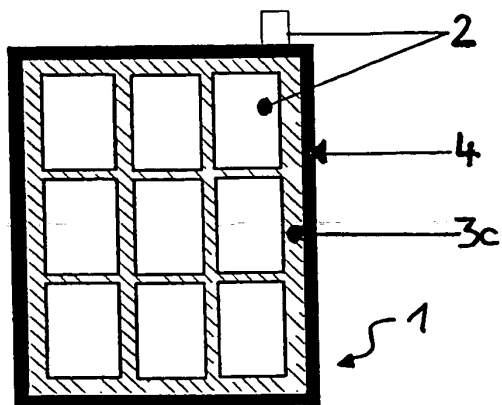
THIS PAGE BLANK (USPTO)



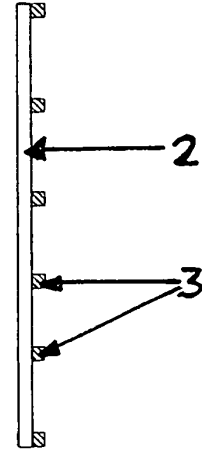
Figur 4



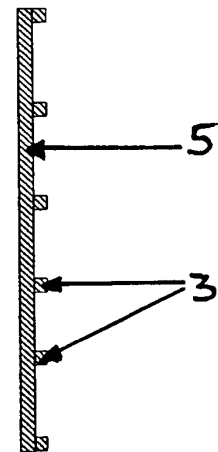
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M2/16 H01M4/02 H01M4/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 08 209 A (PAULING HANS JUERGEN) 3 September 1998 (1998-09-03) column 4, line 39 - line 65 column 8, paragraph 16 - paragraph 30 claim 1	1-26
A	US 4 396 689 A (GRIMES PATRICK G ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) column 4, line 46 - column 5, line 4	1-26
A	EP 0 766 326 A (HAMBITZER GUENTHER ;HEITBAUM JOACHIM (DE)) 2 April 1997 (1997-04-02) cited in the application page 2, line 6 - line 43	1-26



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2000

Date of mailing of the international search report

14/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Métais, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19708209 A	03-09-1998	AU 6623298 A CN 1253666 T WO 9838686 A EP 0966768 A	18-09-1998 17-05-2000 03-09-1998 29-12-1999
US 4396689 A	02-08-1983	AT 63015 T AT 68914 T AT 63404 T AU 595456 B AU 1774288 A AU 578975 B AU 4741985 A AU 551084 B AU 8125482 A CA 1174729 A CA 1184972 A CA 1183204 A CA 1183203 A DE 3280325 D DE 3280334 D DE 3280369 A EP 0066938 A EP 0203656 A EP 0203657 A JP 1833790 C JP 5030029 B JP 57199167 A JP 1885514 C JP 4357676 A JP 5051154 B	15-05-1991 15-11-1991 15-05-1991 29-03-1990 06-10-1988 10-11-1988 20-02-1986 17-04-1986 09-12-1982 18-09-1984 02-04-1985 26-02-1985 26-02-1985 29-05-1991 13-06-1991 28-11-1991 15-12-1982 03-12-1986 03-12-1986 29-03-1994 07-05-1993 07-12-1982 22-11-1994 10-12-1992 30-07-1993
EP 0766326 A	02-04-1997	DE 4241276 A AT 152547 T AT 191813 T WO 9414202 A DE 59306348 D DE 59310011 D EP 0673552 A ES 2102804 T ES 2145960 T JP 8504052 T US 5656391 A	09-06-1994 15-05-1997 15-04-2000 23-06-1994 05-06-1997 18-05-2000 27-09-1995 01-08-1997 16-07-2000 30-04-1996 12-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/04733

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M2/16 H01M4/02 H01M4/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 08 209 A (PAULING HANS JUERGEN) 3. September 1998 (1998-09-03) Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 65 Spalte 8, Absatz 16 - Absatz 30 Anspruch 1	1-26
A	US 4 396 689 A (GRIMES PATRICK G ET AL) 2. August 1983 (1983-08-02) Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 4	1-26
A	EP 0 766 326 A (HAMBITZER GUENTHER ;HEITBAUM JOACHIM (DE)) 2. April 1997 (1997-04-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 6 - Zeile 43	1-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Métais, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19708209 A	03-09-1998	AU 6623298 A	18-09-1998
		CN 1253666 T	17-05-2000
		WO 9838686 A	03-09-1998
		EP 0966768 A	29-12-1999
US 4396689 A	02-08-1983	AT 63015 T	15-05-1991
		AT 68914 T	15-11-1991
		AT 63404 T	15-05-1991
		AU 595456 B	29-03-1990
		AU 1774288 A	06-10-1988
		AU 578975 B	10-11-1988
		AU 4741985 A	20-02-1986
		AU 551084 B	17-04-1986
		AU 8125482 A	09-12-1982
		CA 1174729 A	18-09-1984
		CA 1184972 A	02-04-1985
		CA 1183204 A	26-02-1985
		CA 1183203 A	26-02-1985
		DE 3280325 D	29-05-1991
		DE 3280334 D	13-06-1991
		DE 3280369 A	28-11-1991
		EP 0066938 A	15-12-1982
		EP 0203656 A	03-12-1986
		EP 0203657 A	03-12-1986
		JP 1833790 C	29-03-1994
		JP 5030029 B	07-05-1993
		JP 57199167 A	07-12-1982
		JP 1885514 C	22-11-1994
		JP 4357676 A	10-12-1992
		JP 5051154 B	30-07-1993
EP 0766326 A	02-04-1997	DE 4241276 A	09-06-1994
		AT 152547 T	15-05-1997
		AT 191813 T	15-04-2000
		WO 9414202 A	23-06-1994
		DE 59306348 D	05-06-1997
		DE 59310011 D	18-05-2000
		EP 0673552 A	27-09-1995
		ES 2102804 T	01-08-1997
		ES 2145960 T	16-07-2000
		JP 8504052 T	30-04-1996
		US 5656391 A	12-08-1997

2/prts

18446.3

Translation of PCT/EP00/04733 as filed on May 24, 2000

Electrode Unit for Rechargeable Electrochemical Cells

The invention concerns an electrode unit for rechargeable electrochemical cells, e.g. accumulator cells, whose energy storage properties are drawn from the deposition of an element such as metal or an alloy, and a rechargeable electrochemical cell equipped with at least one such electrode unit.

Electrochemical cells are current cells which can convert chemical energy into electric energy. If such a conversion is reversible, i.e. if such an electrochemical cell can be recharged by a current opposite to the discharge current, then this cell is called an accumulator cell.

Rechargeable electrochemical cells (accumulator cells) which draw their energy storage properties from deposition of an element as a metal or an alloy, differ from conventional accumulator cells in that the mass storing negative electrochemical energy is deposited on the negative electrode during charging of the cells. In contrast thereto, in conventional cells, e.g. Ni/Cd or Pb/PbO₂, a substance is provided in the negative electrode which is chemically converted during charging and transferred into a higher energetic state to thereby store energy.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The principle of a rechargeable electrochemical cell which gains its energy storage properties from deposition of an element as a metal or an alloy is illustrated below with the example of a LiCoO_2 cell.

The rechargeable electrochemical cell is assembled in the discharged state and consists, at this time, of an electrode which is positive during charging and contains LiCoO_2 as electrochemically active intercalation material. The entire lithium is in the positive electrode. The electrode which is negative during charging consists initially of a current collector comprising a discharge conductor which may e.g. consist of nickel sheet metal or another electron-conducting material. The positive and negative electrodes are segregated by a separator. The continuous pore matrix of the separator and all remaining spaces between the LiCoO_2 crystallites and the current collector of the negative electrode are filled with an electrolyte which conducts Li ions. During charging, some of the Co^{3+} ions are oxidized in the LiCoO_2 into Co^{4+} ions, i.e. electrons are discharged to the current collector of the positive electrode. Same are transported through an external electron conductor (charging device) to the negative electrode. At the same time, for charge compensation, Li^+ ions are deintercalated in the LiCoO_2 crystallite, i.e. the lithium ions leave the crystal grid and move through the electrolyte towards the negative electrode where they are deposited in metallic form on the current collector while accepting one electron each. Alternatively, this process can be carried out

THIS PAGE BLANK (USPTO)

by forming an alloy if the current collector consists of an alloy-forming material. In both cases, during metallic deposition and formation of alloys, larger volume increase occurs on the side of the negative electrode. The deposition (deintercalation) of the lithium ions also produces a volume increase at the positive electrode.

The terminology for utilization of electric energy refers to the "utilization process" as the discharging process of a battery or an accumulator. The positive electrode is thereby referred to as the cathode, and the negative electrode as the anode. Discussion herein mainly concerns the charging process, wherein oxidation or reduction of the electrodes are reversed compared to the discharge process. During charging, the anode is the positive electrode of intercalation material and the cathode is the negative electrode where metal is deposited or an alloy is formed during charging. Since the charging process is primarily discussed below, the positive electrode is the anode and the negative electrode is the cathode.

Storage of electric energy through deposition of a light element (e.g. lithium) or formation of specific light alloys (e.g. LiAl) entails high gravimetric energy densities of the negative electrode which produces, however, large volume changes of the negative electrode during charging or discharging.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The volume work on the cathode side and therefore the mechanical pressure on a separator, usually disposed between anode and cathode, and on the battery housing is produced through deposition of the metal or through formation of alloys with the metal of the electrode of the current collector. This occurs primarily at the edges of the electrode, having the highest current density.

The metal is often deposited in the form of fine needles (dendrites or whiskers) and therefore has a sponge-like morphology. Consequently, much more space is required than that theoretically calculated. The dendritic deposition on the negative electrode (cathode) may cause a short-circuit as soon as it develops around or through the separator disposed between the electrodes, or the separator can no longer withstand the mechanical load.

On the side of the positive electrode (anode), the use of intercalation materials during dislocation (deintercalation) of the metal ions weakens the overall binding of the ions in the host grid which usually also increases the volume.

Usually, units having a positive electrode/separator/negative electrode are produced and combined, in dependence on the requirements, to form the battery. For prismatic cells, several units are stacked on top of one another and each of the current dischargers of the anodes and cathodes are connected. For round cells, an elongated unit is rolled-up. These packets or stacks are then disposed in a housing which

THIS PAGE BLANK (USPTO)

should tightly hold the packet to prevent displacement of the electrodes with respect to one another and the inherent risk of a short-circuit. When filling the electrolyte, penetration of the electrolyte into the pores of the battery component, which optionally swell, produces high pressures and the positive electrode firmly abuts the separator which, in turn, firmly abuts the negative electrode.

In conventional systems without considerable volume change during electrochemical activity, this is a desired effect. In the relevant systems showing large volume changes, this construction can cause a short-circuit when either the separator cannot withstand the mechanical load and breaks, or when the metal deposited e.g. in the form of dendrites or whiskers or the alloy formed on the side of the cathode grows through the separator and/or when the deposited metal or formed alloy develops around the separator from the electrode edge to pass from the anode to the cathode. In any case, such a volume change can cause deformation of the battery housing.

EP 0 766 326 A1 describes an electrode unit of the kind categorizing the invention comprising a ceramic or glassy substance disposed onto the electrode surface and formed by annealing into a continuous fine-pored separator layer. Disadvantageously, when charging an accumulator cell provided with such electrodes, the mass deposited on the negative electrode can penetrate through the porous separator and cause a short-circuit. Moreover, deposition of the mass during charging of the accumulator cell entails a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

considerable volume increase of the electrode such that in an electrode unit of this design, there is the danger of failure of the separator and/or deformation of the accumulator housing.

It is therefore the underlying purpose of the present invention to further develop an electrode unit of the above-mentioned type such that the mechanical pressure produced by the volume change of the electrodes is accommodated and short-circuits are reliably prevented.

To achieve this object, the invention provides an electrode unit of the above-mentioned type having an electrode whose volume increases during charging through metal deposition or alloy formation, comprising a porous separator substantially completely surrounding the electrode, and an electrically insulating spacer which covers at least part of the electrode surface and has spaces accommodating the volume increase.

In accordance with the invention, the electrically insulating spacer which covers part of the electrode surface provides the required space for the metal or alloy deposited on the cathode, in particular, during charging of the accumulator cell, and also for the volume increase during deintercalation at the positive electrode, and avoids the mechanical pressure build-up otherwise caused by the volume changes occurring during electrochemical reactions of the battery system. In this fashion, the inventive spacer prevents short-circuits from excessive mechanical loading of the separators disposed

THIS PAGE BLANK (USPTO)

between the electrodes. One single spacer is often sufficient, preferably for the negative electrode of the rechargeable electrochemical cell.

In a preferred embodiment, the spacer is designed such that the metal to be deposited or the formed alloy is provided with exactly enough space on the electrode surface that the sponge-like structures which may occur during the charging process are compressed such that a compact deposition remains following the charging process. A spacer of this type is preferably designed as a fabric, texture, grid, net, perforated foil or the like, or the spacer comprises burls or has a porous or foamy structure. In this fashion, the deposited metal or deposited alloy is strictly channeled in its direction of growth. The spacer consists of an electrically insulating material and therefore metal is only deposited on electrode surfaces which are not covered by the spacer, preferably in compressed form.

The spacer preferably covers between 5% and 30% of at least one surface of the electrode.

A preferred embodiment provides that the spacer covers and electrically insulates the outer edges of the electrode, wherein the spacer comprises e.g. a frame which covers and electrically insulates the outer edges of the electrode. In this fashion, when the volume changes due to metal deposition or alloy formation on the electrode, the edges of the electrode are covered by the insulating material of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

frame. Since the field line density increases at the edges and corners of a metallic carrier disposed in an electric field, the metal or alloy is preferably deposited at the edges and corners of the electrode during charging of the accumulator cell which leads to accumulation of mass at these exposed locations and to an increased pressure on the separator at these locations. If the separator is relatively small, dendrites or whiskers may grow around the separator which causes an unavoidable short-circuit. This is counteracted by the spacer, covering the electrode edges, or the frame in a simple and effective fashion thereby preventing formation of higher current densities at the electrode edge and increased deposition or formation of alloys, wherein there is no increased risk of a short circuit. If the electrode edge is not completely covered by the geometry of the spacer, it is possible to additionally dispose such a frame to cover the electrode edges.

Like the optional frame, the spacer is made from any electrically insulating material, e.g. plastic, ceramic, glass or the like or of composites of such materials.

To optimally prevent a short circuit, a porous separator is provided which is preferably shaped as a substantially completely closed bag, such that the electrode provided with the spacer is accommodated in the separator bag and preferably closed on all sides to reliably prevent covering of the separator and/or spacer with deposited metal or formed alloy. In this fashion, the entire electrode plate and the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

spacer partly covering it is covered by the insulating porous separator such that a conducting connection between anode and cathode cannot be produced by metal deposited on the cathode during charging to thereby prevent short circuits. The inventive spacer whose structure preferably ensures localized and compact deposition of the metal furthermore ensures that the volume change of the cathode during charging of the electrochemical cells is taken into account thereby minimizing the mechanical load on the separator and on the battery housing. The term "porous" refers, in particular, to porosities having suitable permeability for the respective electrolyte used in the electrochemical cell.

As mentioned above, although the use of pocketed electrodes in conventional accumulator cells is known, their function is, however, limited to retaining the active mass released during electrochemical activity of the electrode. Such electrodes are used mainly in Pb/PbO₂ accumulators.

In a preferred embodiment, the separator consists of a sheet or diaphragm. In particular, for plate-shaped electrodes, the separator may comprise two sheets or diaphragms of substantially equal size which can be connected to one another about the circumference of the electrode through welding, gluing or the like. Diaphragms are preferably connected by welding, gluing or the like about substantially the entire circumference of the electrode. In many cases it may be sufficient to design the separator to be open at the top, wherein punched locations may be provided for

THIS PAGE BLANK (USPTO)

discharging the gases from the separator which might be produced by the chemical reactions during the charging and discharging processes. The electrodes at the edges of the electrochemical cell may be provided with a separator only on their side facing the neighboring electrode, while the side facing the wall of the electrochemical cell may comprise e.g. an insulating sheet, e.g. made from a thermoplastic synthetic material, such as polypropylene.

The separator is preferably made from a plastic which can be wetted by the subject electrolyte, preferably thermoplastic or weldable plastics, such as polyolefines (polyethylene, polypropylene etc.). The separator may also consist of ceramic-coated carrier materials, ceramics or composites of the above mentioned materials.

The spacer can be loosely introduced between the electrode and the separator but can also be rigidly connected with the electrode and/or the separator through welding, gluing, coating or the like.

The electrode and spacer can be one integral piece or the electrode itself can be configured as a spacer. The function of the spacer can be achieved through a burred, gridded, netted, honeycombed, corrugated or similar structure, at least on the outer side of the electrode. Alternatively or additionally, sponge-like or foam-like structures are possible. The elevations of such structures assume the function of the spacer. The elevations of the surface

THIS PAGE BLANK (USPTO)

structure of the electrode forming the spacer must be provided with an electrically insulating coating, e.g. with a ceramic layer or a plastic layer, to prevent preferred deposition of the metal or of the formed alloy at these locations and an associated increased mechanical load on the separator.

Alternatively or additionally, the separator and spacer may be formed as one single integral piece or the separator itself may constitute the spacer. In this case, the separator has, at least on its side facing the electrode, a burled, gridded, netted, honeycombed or similar structure or a sponge-like or foamed structure to constitute the spacer.

The invention is described in detail below with respect to exemplary embodiments with reference to the drawing.

Fig. 1a, 2a, 3a: each show a plan view onto an embodiment of an inventive electrode unit in different manufacturing steps;

Fig. 1b, 2b, 3b: each show a cross-section A-A of an electrode unit in accordance with Fig. 1a, 2a, 3a;

Fig. 4: shows a plan view onto an embodiment of an inventive electrode unit comprising a spacer in the shape of a fabric;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 5: shows a plan view onto an embodiment of the inventive electrode unit comprising a spacer in the shape of burls;

Fig. 6: shows a plan view onto an embodiment of an inventive electrode unit comprising a spacer in the shape of a grid;

Fig. 7: shows a side view of an electrode with spacer formed as a single piece;

Fig. 8: shows a side view of a separator with spacer formed as a single piece.

Fig. 1a, 1b show a partly finished electrode unit comprising a plate-shaped electrode 2 for rechargeable electrochemical cells which gain their energy storage properties from deposition of an element in the form of metal or an alloy. In the assembly situation shown, the electrode 2 is disposed on a spacer 3 mounted on the rear electrode surface (and covered by same) and comprising an electrically insulating frame 4 covering the outer edges of the electrode 2. The spacer 3 is disposed on a porous separator 5a of sheet-like design. In the embodiment shown, the spacer 3 has a foamy structure.

In the assembly situations shown in figures 2a and 2b, the front surface of the electrode is provided with a further spacer 3, including frame 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In the assembly situation in accordance with Fig. 3a and 3b, a further sheet-like separator 5b is disposed on the spacer 3 including frame 4, wherein the separators 5a, 5b are connected to one another, e.g. welded, thereby forming a separator 5 designed substantially as a completely closed pocket, preferably about the entire circumference of the surface of the electrode 2. This prevents the separator 5 from being surrounded by metal depositions and prevents an electrically conducting connection between anode and cathode and thereby a short circuit.

When using the electrode 2 as cathode during charging of the accumulator cell in an electrode unit 1 of this type, the metal on the available surface of the electrode 2 which is not covered by the spacer 3, is ideally deposited in a compact form such that the volume of the entire electrode packet does not change during charging to prevent short circuits due to strong mechanical loading of the separator 5.

The spacer 3 may e.g. be disposed substantially loosely between the electrode 2 and the separator 5 or also be rigidly connected with the electrode 2 and/or the separator 5 through gluing, welding, coating or the like.

Fig. 4 shows a net-like spacer 3a including frame 4 and the spacer 3b of Fig. 5 has a burl-like structure. The burls may be glued e.g. onto the electrode 2 or welded on - if the spacer 3 consists of a, in particular, thermoplastic synthetic material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 6 shows a grid-like spacer 3c including frame 4. The electrode units 1 according to Fig. 4 through 6 may also be provided with a separator (not shown) in accordance with Fig. 3a, 3b.

Fig. 7 shows a plate-like electrode 2 including an e.g. burl-like spacer 3. The electrode 2 and spacer 3 are formed as a single piece or the electrode 2 comprises a surface structure acting as spacer 3. The burls are electrically insulated by means of e.g. a coating (not shown) to prevent deposition of metal and formation of an alloy thereon.

The separator 5 in accordance with Fig. 8 is provided with the spacer 3 formed as a single piece therewith, wherein the side of the separator facing the electrode, has e.g. a burlled, gridded, netted or honeycombed structure to form the spacer 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims

1. Electrode unit (1) for rechargeable electrochemical cells which derive their energy storing properties from deposition of an element as a metal or an alloy, comprising an electrode (2) whose volume increases during charging through metal deposition or alloy formation, a porous separator (5) substantially completely surrounding same and an electrically insulating spacer (3) which covers at least part of a surface of the electrode (2) and which has spaces for accommodating the volume increase.
2. Electrode unit according to claim 1, characterized in that the spacer (3) is formed as a fabric, a texture, a grid, a net or a perforated sheet.
3. Electrode unit according to claim 1, characterized in that the spacer (3) comprises burls.
4. Electrode unit according to claim 1, characterized in that the spacer (3) has a spongy or foamy structure.
5. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 4, characterized in that the spacer (3) covers between 5% and 30% of at least one surface of the electrode (2).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 5, characterized in that the spacer (3) covers and electrically insulates the outer edges of the electrode (2).
7. Electrode unit according to claim 6, characterized in that the spacer (3) comprises an electrically insulating frame (4) covering the outer edges of the electrodes (2).
8. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 7, characterized in that the material of the spacer (3) is selected from the group consisting of plastic, ceramic, glassy materials and composites of these materials.
9. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 8, characterized in that the separator (5) is formed like a substantially completely closed pocket.
10. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 9, characterized in that the separator (5) consists of a sheet or diaphragm.
11. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 10, characterized in that the separator (5) comprises two substantially equally sized sheets or diaphragms which can be connected to one another about the circumference of the electrode (2) through welding or gluing.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12. Electrode unit according to claim 11, characterized in that the sheets or diaphragms are connected to one another substantially about the entire circumference of the electrode (2) through welding or gluing.
13. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 12, characterized in that the material of the separator (5) is plastic, in particular thermoplastic synthetic material.
14. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 12, characterized in that the separator (5) consists of a ceramic-coated carrier material.
15. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 12, characterized in that the material of the separator (5) is ceramic.
16. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 15, characterized in that the spacer (3) is substantially loosely inserted between the electrode (2) and the separator (5).
17. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 15, characterized in that the spacer (3) is rigidly connected to the electrode (2) through welding, gluing or coating.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

18. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 15, characterized in that the spacer (3) is rigidly connected with the separator (5) through welding, gluing or coating.
19. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 15, characterized in that the electrode (2) and spacer (3) are formed as one single piece.
20. Electrode unit according to claim 19, characterized in that at least the outer side of the electrode (2) has a burled, gridded, netted or honeycombed structure to form the spacer (3).
21. Electrode unit according to claim 19, characterized in that at least the outer side of the electrode (2) has a spongy or foamy structure to form the spacer (3).
22. Electrode unit according to any one of the claims 19 through 21, characterized in that the surface structure of the electrode (2) forming the spacer (3) is provided with an electrically insulating coating.
23. Electrode unit according to any one of the claims 1 through 15, characterized in that the separator (5) and spacer (3) are formed as one single piece.
24. Electrode unit according to claim 23, characterized in that at least one side of the separator facing the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electrode (2) has a burlled, gridded, netted or honeycombed structure to form the spacer (3).

25. Electrode unit according to claim 23, characterized in that at least one side of the separator (5) facing the electrode (2) has a spongy or foamy structure.

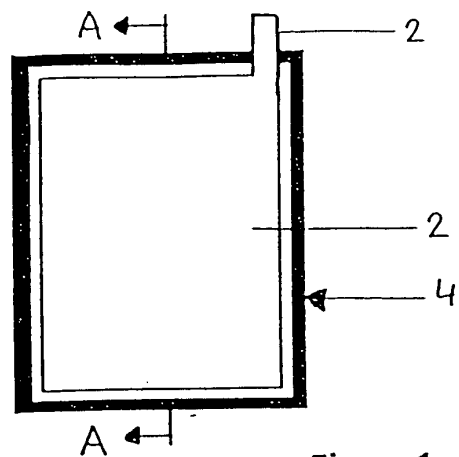
26. Rechargeable electrochemical cell which derives its energy storing properties from deposition of an element as a metal or an alloy, comprising at least one electrode unit and one of the claims 1 through 25.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

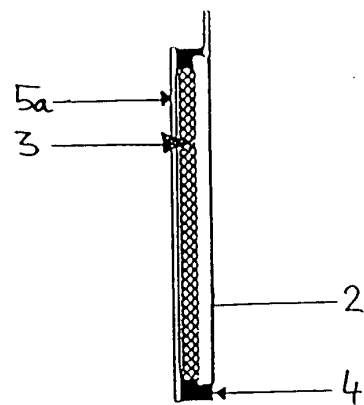
Abstract

The invention relates to an electrode unit for rechargeable electrochemical cells, e.g. accumulator cells, whose energy storage properties are drawn from the deposition of an element such as metal or an alloy. The electrode unit has an electrode (2) and a porous separator (5a) nearly completely surrounding said electrode, wherein an electrically insulating spacer (3) covering at least one face of the electrode is disposed between the electrode and the separator. The spacer according to the invention makes it possible to provide the necessary space for the metal or alloy deposited on the electrode, particularly during charging of the accumulator cell. The mechanical pressure as a result of changes in the volume of the electrode due to the deposited metal or alloy are intercepted, thereby reliably preventing short circuits.

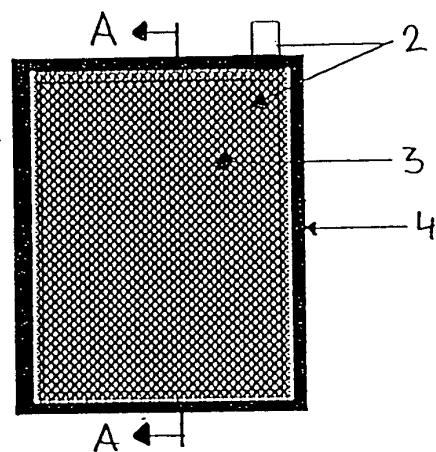
THIS PAGE BLANK (USPTO)



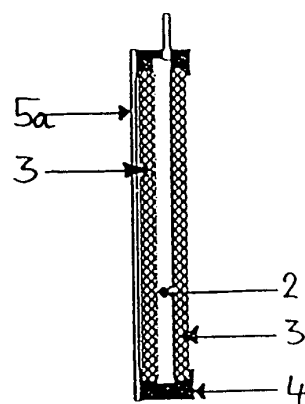
Figur 1a



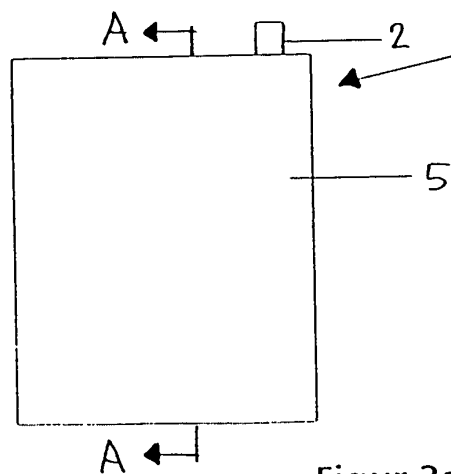
Figur 1b



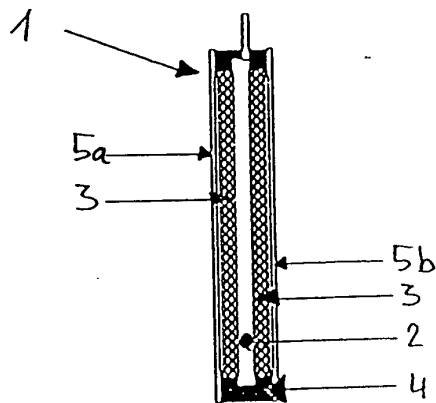
Figur 2a



Figur 2b

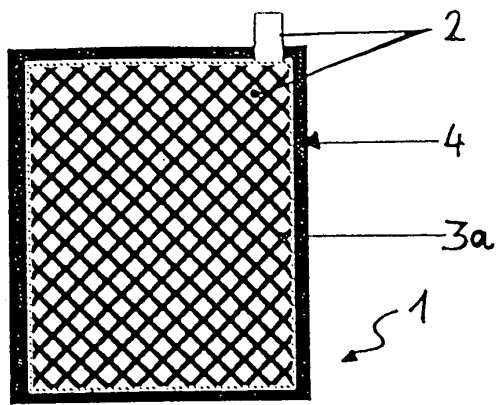


Figur 3a

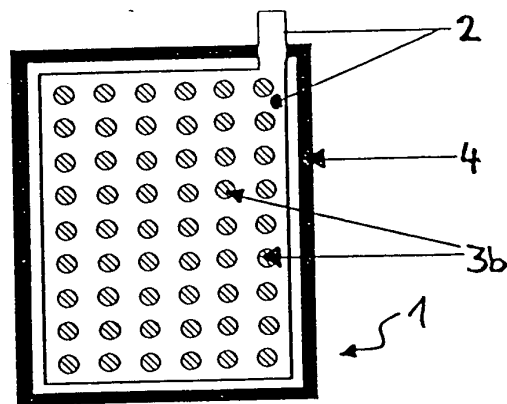


Figur 3b

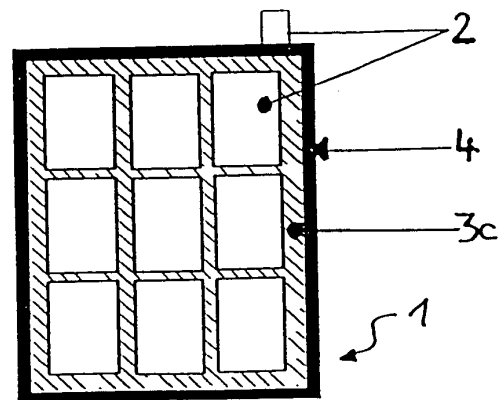
THIS PAGE BLANK (USPTO)



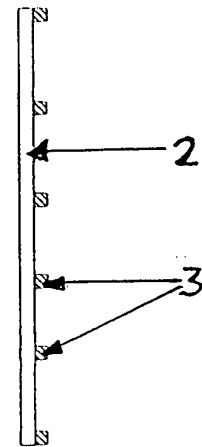
Figur 4



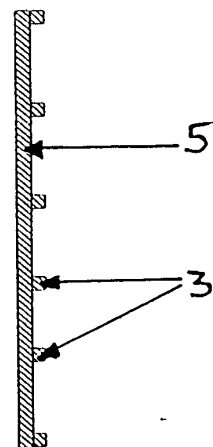
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)